(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭59-48449

Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	砂公開 昭和59年(1984)3月19日
C 07 C 103/375		7375—4 H	
103/82		7375—4H	発明の数 5
127/15		6556—4H	審査請求 未請求
141/04		6667—4H	•
143/06		6667—4H	
143/74		6667—4H	
153/057		7144—4H	
157/05		7144—4H	
C 07 F 9/09		7311—4H	
C 11 D 1/10		66604H	
1/12		6660-4H X	(全 22 頁)

図直鎖状含フツ素アニオン化合物およびその製

造方法

②特 願 昭57-158087

②出 願 昭57(1982)9月13日

仰発 明 者 橋本豊

浦和市上木崎 2 - 7 - 34

⑩出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58

最終頁に続く

ур жө **ж**

1. 発明の名称

直鎖状含フツ紫アニオン化合物およびその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1 一般式[[]

$$R_{1} - Z - Q_{1} - N - C + N + Q_{2}AM$$

$$([])$$

式中、Rf は炭素数 1 ~ 2 0のポリフロロアルキル基、 ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシタロヘキシル基、 ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロ ヘキシルアルケニル基であり、

2は2個の連結基であり、

Q₁ は (CH₂) (但し、 l は 1 ~ 6 の整数である。)、 (CH₂) (但し、 m、 n は 2 ~ 6 の整数である。) - CH₂ CH CH₂ - 、もしくは + CH₂ + O + CH₂ + O + CH₂ + OH OH (但し、p、 q は 2 あるいは 3 である。) であり、

Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル共またはヒドロキシアルキル株であり、

aは0または1であり、

Yは検素原子またはイオウ原子(但し、aかりのとき、Y

は餓器原子に限られる。)であり、

の影粒である。)または - CH CH CH CH であり、

Aは陰イオン性原子団で、 $-coo^\Theta$ 、 $-so_s^\Theta$ 、 $-oso_s^\Theta$ 、0 または -oP (OH) o^Θ であり、

Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。

で表わされる直鎖状含フツ累アニオン化合物。

R₁ は水素原子、炭素数 1~12のアルキル基、 + CH₂ も 0 R₄、または + CH₂ CH₂ O d R₄ (但し、bは 1~ 4 の整数であり、dは 1~20の整数であり、R₂は水紫原 子または炭素数 1~6のアルキル基である。)である。) である特許樹来の範囲第1項配載の化合物。

3 一般式[Ⅱ]

式中、Rf は炭素数1~20のポリフロロアルキル族、 ポリフロロアルケニル族、ポリフロロシクロヘキシル族、

ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロ

ヘキシルアルケニル拈であり、

2は2個の連結基であり、

Yは酸素原子またはイオウ原子(但し、aが 0 のとき Yは 酸素原子に限られる。)であり、

(CH₂)_tH Q₂は (CH₂)-C (CH₂)-C (但し、s、t、n、v は 0 ~ 6 (CH₂-H)-H の絵数である。)または −CH₂CH CH₂ −であり、

Xは塩紫原子、臭紫原子、またはヨウ紫原子である。 で表わされる含フツ紫化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩と 反応させることを特徴とする一般式[1']

$$Rf - Z - Q_1 - N - C + H + Q_2 - SO_2Na$$

$$Y$$
(1')

[式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、Q₂、■は前配と何意義である。]で表わされる直鎖状含フツ紫アニオン化合物の製造方法。

4. 一般式(川)

$$RI - Z - Q_1 - N - C + H \rightarrow Q_1 - CH = CH_2$$
 (III)

式中、Rf は炭素数1~20のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルスルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Zは.2個の連結基であり、

Q₁ は + CH₂ → (但し、 e は 1 ~ 6 の 較 である。)、
+ CH₂ → O + CH₂ → (但し、 m、 n は 2 ~ 6 の 影 数 である。)、
- CH₂ CH CH₂ → もしくは + CH₂ → O +

Yは酸素原子またはイオウ原子(但し、sがOのとき、Y は酸素原子に限られる。)であり、

Q_aは(CII_a)_j (但し、jは1~10の影数である。)である。

で表わされる含フツ素化合物を、匪硫酸水素ナトリウムも しくは亜硫酸水器カリウムと反応させることを條数とする 一般式[[*]] Rf-Z-Q₁-N-C(N-XQ₂-CILCH₂SO₂M₃ (["] Y Y [但し、Rf、Z, Q₁、R, Y, Q₂、4 は前配と同意発である。]で表わされる直領伏舎フク案アニオン化合物の製造方法。

5. 一般式 (iV)

$$RI - Z - Q_1 - N - C + N + Q_2 - OII \qquad (IV)$$

式中、RI は炭素数1~2°0のポリフロロナルキル板、ポリフロロアルケニル葉、ポリフロロシクロヘキシルボ ポリフロロシクロヘキシルアルキル様、ポリフロロシクロ ヘキシルアルケニル**核であり、**

Zは2価の連結基であり、

Rは水溶原子、炭素数1~6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、 aは0または1であり、 Yは破溶原子またはイオウ原子(但し、aが0のとき、Y は峻溶原子に限られる。)であり、

(但し、p、qは2あるいは3である。)であり、

(CH₂→_t H Q₂は ←CH₂→_g C ← CH₂→_v (但し、s、t、u、v は 0~6 (CH₂→_u H の係数である。)またはーCH₂ÇH CH₂ − である。

で表わされる含フツ条化合物を、サルフエート化剤として クロルスルホン酸、濃硫酸、発煙硫酸又は SO。のいずれか 一種と反応させることを特徴とする一般式[[*]]

$$Rf - Z - Q_1 - N - C + N + Q_2 OSO_3 M$$

$$Y$$

$$(1 ")$$

〔式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、Q₂、a は前配と问题能であ

り、Mは水紫原子、または有機もしくは無機のカチオンである。〕で表わされる直鎖状含フッ紫ア=オン化合物の製造方法。

& 一般式[V]

$$\begin{array}{ccc}
R \\
I \\
Rf - Z - Q_1 - NH
\end{array}$$

式中、R1 は炭素数1~2 0のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Zは2師の連結基であり、

Q₁ は (CH₂) _g (但し、8 は 1 ~ 6の影数である。)、 (CH₂) _m O (CH₂) _n (但し、m、n は 2 ~ 6の影数である。)、 - CH₂ CH CH₂ - 、もしくは (CH₂) _p O (CH₂) _q O (CH₃) _q OH (但し、p、 q は 2 あるいは 3 である。) であり、 Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル粘またはヒドロキシアルキル粘である。

で魅わされる含フツ名アミン化合物を、塩基性触媒の存在 下もしくは無触媒下で、無水コハク磁と反応させることを 確微とする、一般式[[""]

$$RI - Z - Q_1 - N - C - CH_2 CH_2 COOH \qquad [I''']$$

[式中、Rf、Z、Q₁、R は前紀と囲碁路である。] で装わされる領鎖状合フツ素アニオン化合物の製造方法。

Zが-Z₁-N-[但し、Z₁は-SO₂-、-CO-、 R₁
 + CH₂ CH₂ + SO₂-、+ CH₂ CH₂ + CO-(但し、iは1~
 1 0 の整数である。)、-O-SO₂-、または
 -O-CO-であり、R₁は水素原子、炭素較1~
 1 2のアルキル基、+ CH₂ + OR₂、または+ CH₂ CH₂O+ R₂
 (但し、bは1~4の整数であり、dは1~20の態数で

あり、Raは水素原子または炭素数 1~6のアルキル茶である。)である。〕である特許額水の範囲第3項、第4項、第5項または第3項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフロロアルキル基を必須含有甚とし、これと尿素結合、チオ尿素結合、またはカルボンアミド洗のいずれか一つの基を分子中に有することによつて特徴づけられる優れた界面活性特性を有する、新規な直鎖状含フッ 累アニオン界面活性剤およびその製造方法に関する。

これまでに、カルボンアミド族を含有したアニオン性合
フツ条界面活性がは、東海脊癬線4.1.61.602号明細盤
および時間昭54-84524号公報に開示されているが、
その場合のカルボンアミド族は、非イオン性親水族の導入
の為の連結誌であり、本祭明における前配の一般式[1]で
示される直鎖状含フツ米アニオン化合物とはその点で明確

に区別される。

便来、含フツ窯アニオン界面活性剤は、発泡性、泡安定性、湿料性等、種々の界面活性解性が戻れていることから、 液体消火剤、超池安定剤、機制剤、浸透剤等様々の用剤に 使用されている。しかしながら、これまでの含フツミアニ オン界面活性剤は、硬水中あるいは放性水溶液中において 不溶化し、充分な界面活性特性を発揮し得ないために、そ の使用条件は限られている。

本発明者は、これらの観点から親達研究を行つた結果、 分子中に尿素結合、チオ尿素結合、そしてカルボニルアミ 下落のいずれか一つを含有する、一般式[1]で表わされる 随鎖状含フツ菜アニオン化合物が、何水のように無限異な 多様に含む硬水、および幅広いpH範囲で水に溶解し、か つ使れた界面活性併性を発揮することを発見し、本発明を 完成するに至つた。なお硬水中および広いpH範囲にわた

つて安定した水浴液を形成するものとして、両性界面括性 削が注目を集めているが、尿楽結合、チオ尿素結合、そし てカルポンアミド差のpka 値は-2~1 の範囲であり、こ れらは塩基性を特異特たない点において、本発明の一般式 〔1〕で示される化合物は、かかる両性界面括性剤とは明確 に区別されるものである。

即ち、本発明の新規化合物は一般式〔〔〕

$$Rf - Z \sim Q_1 - N - C + N + Q_2 AM$$

$$Y$$

式中、R1 は炭素数 1 ~2 0 のポリフロロアルキル族、 ポリフロロアルケニル族、ポリフロロシクロヘキシル族、 ポリフロロシクロヘキシルアルキル族、ポリフロロシクロ ヘキシルアルケニル族であり、

Zは2価の連結基であり、

 Q_1 は $+CH_2$ + $_2$ (但し、 ℓ は $1\sim6の整数である。)、$

(CH₂ ☆ O ← CH₂ → (但し、m、nは2~6の影数である。)、
- CH₂ CH CH₂ → もしくは ← CH₂ → O ← CH₂

Yは酸素原子またはイオウ原子(但し、aが0のとき、Y は破素原子に限られる。)であり、

 $(CH_2)_{\frac{1}{2}}H$ Q_2 は $(CH_2)_{\frac{1}{2}}C$ + $(CH_2)_{\frac{1}{2}}$ (但し、s、t、u、vit $0\sim 6$ ($CH_2)_{\frac{1}{2}}H$ の整数である。) または $-CH_2$ CHCH $_2$ - であり、

Aは除イオン性原子団で、-coo[⊖]、-so,[⊖]、-oso,[⊖]

0
または -oP(OH)o[⊖]であり、

Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。

特開昭59-48449(5):

で表わされる直鎖伏含フツ紫アニオン化合物である。

Aは、除イオン性原子団で $-C00^{\Theta}$ 、 $-S0_s$ $^{\Theta}$ 、 $-OS0_s$ $^{\Theta}$ 、 O または $OP(OH)O^{\Theta}$ である。

Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチォンであり、 Li^{\oplus} 、 Na^{\oplus} 、 K^{\oplus}

本発明に係る直鎖状含フッ米アニオン界面活性剤の基本 構造は、ポリフロロアルキル基と、尿素結合、チオ尿染結 合、カルポンアミド基のいずれか1つの基を含む基と、ア ニオン性基の3省が直鎖状に連結していることを性徴とす るものであり、数ある2個の連結基の中で、上配の連結基 によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。 本発明の直鎖状含フッ素アニオン化合物として次の如き ものが具体例として挙げられる。 (S) 0 H C₆ F₁₃ SO₂ N CH₂ CH₂ CH₂ CH₃ N CH₂ CH₂ CH₃ SO₃ N R CH₃

CaF₁₇ SO₂ NCH₂ CH₂ CH₂ CH₂ NC NCH₂ CH₇ CH₂ SO₃ Na
H
H
H

O C₅ F₁₃ SO₂ NCH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ SO₃ Na jj CH₃

C₂ F₁₇ SO₂N CH₂ CH₃N CN CH₂ CH₃ O SO₃ K | II CH₃

特開昭59- 48449 (6)

C₄F₁, SO₂N(CH₂) (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OSO₂N₈

0

(S)

(S) OH CH, O I I C₄ F₁₁ SO₂ N CH₂ CH CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₃ CH₄ CH₂ CH₂ O CH₂ CH₃ CH₄

C₆ F₁, SO₂N (CH₂) O (CH₂) N CNCH₂ CH₂ CH₂ SO₃Na 0 (S)

Co F₁₈ SO₂ N (-CH₂) 0 (-CH₂) 0 (-CH₂) NCN CH₂CHSO₃ Na (S)

(S) O C, F,,CONCH; CH, CH, CH, CH, OSO, NA H I II CH,

OH (S)
OH₃
(I)
C₇ F₁, C ON CH₂ CH CH₂ NC N C II₂ SO₂N₄
CH₂ CH₂ OH CH₂ CH₂ OH

O | O | C₇ F 12 C ON CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ O SO₃ Na | CH₃ CH₄ CH₂ O SO₃ Na | CH₃ CH₄ CH₄ CH₄ CH₄ CH₅ CH₅

CoF170-SO1N-(CH2-)6NCNCH2CH2SO1N6
0
(8)

OH (S)
OH (III
C₀ F₁₇ O CON CII₂ CH CH₂ NCNCII₂ CH₂ OSO₃ NR

CH₃ CII₂ CII₂ O CH₂ CH₃

(S) O I II C₄ F₁, CH, CH₂ SO₂ N (CH₂+3) N C N CH₂ CH₃ CO₃ N R H
CH₂
CH₂
CH₂
CH₃
CH₂
CH₃
CH₂
CH₃

OH 0 1 CH2 CH2 SO2 N CH2 CH CH2 N C CH2 CH2 SO3 NB H

CaF₁₇ CH₂ CH₂ SO₂ N (CH₂) (N CN CH₂ CH₂ O SO₂ Na H
0
(S)

C₃ F₁₇ CH₂ CH₂ CON-(CH₂) II H CN CH₂ CH₂ CH₂ SO₃ Na (S)

(CF₃)₂ CF(CF₂)₆ CH₂ CH CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ SO₃ Na

OH

O

(S)

(CF₃)₂ CF(CF₂)₆ CH₂CH₂N+CH₇)₃N CN CH₂ CH₂SO₅Na H
0
(S)

 $\begin{array}{c} H \\ C_3 F_7 O CF(CF_3) CF_2 O CF(CF_3) CF_2 CON \leftarrow CH_2 \rightarrow_3 NC CH_2 CH_2 SO_3 Na \\ H & 0 \end{array}$

C₂ F₁₇ (OCH₂ CH₂)₂ N (CH₂)₃ N CNCH₂ CH₂ SO₃ K H (S)

C₇ F₁₅ - CF = CH - CH₂ - N C N CH₂ CH₂ CH₃ O SO₃ Na

O
(S)

OII O C₃ F₁₇ SO₂ N CII, CH CH, NC CII, CH₂ COOK CH₂ CII₂ CII₃ CH₄

OH O

C, F, SO2 N CH2 CH CH2 N C CH2 CH2 COO No

CH3 CH3 CH2 CH2 ON

O C₀ F₁₇ O ← SO₂ N ← CII₂ → N C CH₂ CII₂ COOK

OH O

C₀ F₁₇ O C ON CH₂ CH CH₂ CH₂ CH₂ COONs

CH₂ CH₂ CH₃ CH₄ CH₅ CH₅

C₆ F_{1 7} CH₂ CH₂ SO₂ N + CH₂ + 3 N C CH₂ CH₂ COON H₄

O (CF₃)₂CF(CF₂)₆ CH₂CH CH₂ NC CH₂CH₂COON₈ (H CH

$$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_3CO\frac{1}{H}CH_2\frac{1}{2}NCCH_2CH_2COOH$$

$$C_{7}F_{15}-CF=CH-CH_{2}-NCCH_{2}CH_{2}CH_{2}COOLi$$

本発明に係る直鎖状含フツ素アニオン化合物は、傾々の 合成法により製造され、その主たる製造方法としては次に 示す方法等が挙げられる。

即ち、第1の製造方法は、一般式[17]

$$Rf - Z - Q_1 - N - C + N + Q_2 - X \qquad \qquad (II)$$

[式中、RI、Z、Qi、R、Y、A、Qiは前配と同意幾であり、Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。]で表わされる含フツ素化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等と反応させる製造方法である。

第2の製造方法は、一般式[11]

$$RI - Z - Q_1 - N - C + N \rightarrow_{R} Q_2 - CH = CH_2 \qquad (III)$$

【式中、Rf、Z、Qi、R、Y、a は前配と同意総であり、Qa は (CH₂) (但し、」は1~10の絵紋である。)である。)で表わされる含フツ素化合物を、垂偏液水果ナトリウム、垂偏酸水果カリウムと反応させる製造方法である。第1、第2の製造方法において、反応裕媒としては、メタノール、エタノール、イソブロビルアルコール、メチルセロソルプ、エチルセロソルプ、ブチルセロソルプ、ブチルカルドール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の水に可辞性の有機辞剤と、水との混合系が適当である。反応温度および反応時間としては、0~150℃、3~25時間が適当である。必要であれば、生成物を再結晶し、粘製することができる。

更に、製造するのに必要な一般式(II)の化合物並びに一

般式[III]の化合物は、好ましくは一般式[V]

$$R_{\mathbf{f}} - \mathbf{Z} - Q_{\mathbf{t}} - \overset{\mathbf{R}}{\overset{\mathbf{I}}{N}} \mathbf{H} \tag{V}$$

特開昭59-48419 (8)

(式中、Rf、Z、Qi、Rは前配と何歳賤である。) で装わされる含フツ繋アミンに、一般式

$$Y = C = N - Q_{\bullet} - X \qquad (VI)$$

$$\mathbf{x} - \mathbf{c} - \mathbf{Q}_2 - \mathbf{x}$$
 (VII)

$$Y = C = N - Q_3 - CH = CH_2$$
 (Vii)

または

$$X - C - G^2 - CH = CH^2$$
 (IX)

[式中、Q₁、X、Y、Q₃は前配と同意轄であり、Xは同一でも異なつていても良い。]で表わされる化合物を塩基酸 媒下で反応させることにより、収率良く合成することができる。

前記一般式[V]の含フツ紫アミンと一般式[VI]もしくは [VI]の化合物との反応の場合では、例えばテトラヒドロフ ランあるいはペンセンのような非プロトン結媒中で、好ま しくは 0~60℃の温度範囲で1~5時間後拌すればよい。 また、一般式[V]の含フツ集アミンと一般式[M]もしくは
[IX]との反応の場合には、ビリジン、トリエチルアミン等
のる級アミンを塩基解燃として、例えばエチルエーテル、
イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等の不活性な
非プロトン解媒中で、通常-86~50℃の温度視用で1
~20時間以持することが好ましい。

更に、第3の製造方法としては、前記一般式[V]で表わされる含フツ紫アミンを、ピリジン等の塩基酸族の存在下もしくは無触媒下で、無水コハク酸と反応させる製造方法である。

この方法において、反応温度は0~120℃、反応時間 は1~20時間が適当である。

第4の方法は、前配一般式[Ⅱ]で表わされる化合物を加水分解することにより、一般式

$$R_{1}-Z-Q_{1}-N-C\underset{Y}{\overset{H}{\bigcirc}}\left(N\right) _{\frac{1}{A}}Q_{1}-\mathbf{OH} \qquad \qquad (IV)$$

[式中、Rf、2、Q₁、R、Y、a、Q₂ は前配と同意繋である。]で表わされる含フツ累化合物を合成せしめ、次いでこれをクロルスルホン酸、碳値酸、発煙値酸または SO₄の如きサルフェート化剤の等モル以上と反応させる製造方法である。

本製造法においては反応を、アセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの不活性溶媒中で実施することができる。またビリジン、トリエチルアミン、トリプチルアミン等のアミンの共存下もしくはこれらアミンを溶媒として反応を行なうと、高収率で目的物を得ることができる。反応温度は一20~150℃、好ましくは0~100℃であり、反応時間は通常5~20時間を要する。

次の表 - 1は、本発明に係る頂色状含フッ選アニオン化 合物の主なものの発泡性および装面張力整性をまとめたも のである。



		0.1%	水裕液	(pH 7.0)
	本発明化合物	発泡性	袋面设力 +2)	
		深 留 水 中	海水中	(dyne/cat)
A	O	202	198	1 7. 3
В	$\begin{array}{c} O \\ I \\ I \\ I \\ C_8 F_{17} S O_2 \\ II \\ C \\ H \\ C \\ H \\ C \\ H \\ C \\ C \\ H_2 \\ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \\ S O_3 \\ N_4 \\ \end{array}$	2 2 0	207	1 7. 1
С	C ₆ F ₁₈ SO ₂ N ← CH ₂) ₃ N ← CH ₂) ₃ SO ₃ N &	2 1 6	210	1 7. 2
D	OH O C, F, SO, N CH, CH CH, NC (CH,), SO, NA CH, CH, OH	2 3 5	221	1 7. 0
E	OH O. C. F12 SO2 N CH2 CH CH2 NC (CH2) OSO3 NA CH2 CH2 OH CH2 CH2 OH	2 1 6	2 1 5	1 7. 2
F	$C_8 F_{17} SO_2 N + CH_2 >_3 O + CH_2 >_3 N CN + CH_2 >_3 SO_3 Na$ i S	200	191	1 7.4
G	C, F,, SO, N (CH2); O (CH2); NCN (CH2); SO, NA	193	184	1 7. 0

表 - 1 (2)

		0.1%	水裕被(pH 7.0)
	本発明化合物	発泡性	*1) (ma)	表面张力*2)
		蒸留水中	海水中	(dyne/cn)
Н	O C ₇ F ₁₈ CON + CH ₂) ₃ NCN + CH ₂) ₇ O SO ₃ Na H CH ₃	2 3 1	223	1 6.9
I	OH S C ₇ F ₁₉ C O N CH ₂ CII CH ₂ N CN (CH ₂) ₃ S O ₃ N a CH ₂ CH ₂ OH CH ₃	224	209	1 7. 1
J	$C_0 F_{17} O - SO_2 N + CH_2 >_0 N + CH_2 >_2 SO_3 Na$	206	199	1 6.9
к	OH S H H Concil Ch Ch Ch Ch;); OSO; Na Ch3 CH3	194	196	1 7. 3
L	CH ₅ C ₆ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₂ N + CH ₂) 3 N CH ₂) 3 N CH ₂) 3 SO ₃ N a 0	208	203	1 7. 1
М	C ₀ F ₁₃ SO ₂ N + CH ₂ > N C + CH ₂ > COO Li CII ₃	230	203	1 6.9
И	OH O CH 2 CH 2 CH CH 2 CH 2 OH CH 2 CH 2 CH 2 CH 2 OH	188	187	1 7. 4

找 - 1 (3)

		0.1% オ	(裕被(pH 7.0)
	本 発 明 化 合 物	発 泡 性 =	姿面张力 *2)	
		蒸留水中	梅水中	(dyne/cm)
0	C ₇ F ₁₈ CON+CH ₂) ₃ NC+CH ₂) ₄ COON8	2 1 9	2 1 2	1 7. 0
	C ₀ F ₁₇ O — CON (CH ₂); NCN CH ₂ COOLI	2 2 0	220	1 7. 0
Q	CaF ₁₇ SO ₂ N + CH ₂) NC NCH ₂ COOK	2 1 4	193	1 7.2
R	0 C ₄ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₂ N + CH ₂) ₃ N C N CH ₂ COON a H H CH ₃	2 4 1	2 1 5	1 7. 1

- +1) Ross-Miles 法による病下終了直後の泡窩を25℃で測定した。
- *2) Wilhelmy 法で蒸留水溶液にて 25℃で測定した。

次の表-2 に示すように、本発明に係る直負状含フッ累 アニオン化合物は、pH 3 という強酸性下においても蒸留 水に完全に溶解し、酸性、中性、アルカリ性のいずれの pH 領域でも界面活性特性を減じないという優れたもので ある。このような、本発明の化合物の pH 変化に対する安 定性は契用上極めて有用な界面活性剤を提供するものであ る。

安 - 2

- 17	0.1%蒸留水浴液の発泡性 ^{*1)(mm)} 〔25℃〕						
рΗ	化合物A	化合物 B	化合物E	化合物L			
3	188	199	2 0 1	190			
5	197	2 1 5	1 9 8	194			
7	202	2 2 0	216	208			
9	2 1 0	2 2 0	2 1 4	201			
1 1	2 1 5	2 1 9	2 1 3	2 0 5			

^{*1)} Ross-Miles 法による商下終了直後の泡高を削 足した。

さらに、義一3に示すように、本統明の化合物は、公知 のアニオン活性剤と異なり、カルンウムイオン存在下での 安定性に促れている。

裝 一 3

本発見	男化合物	活性剤が不倍となる 健健* ⁹ (CaCOa 換算、pH 7.5)
	٨	> 5 0 0 0
	В	> 5 0 0 0
	E	> 5 0 0 0
	1	> 5 0 0 0
	J	> 5 0 0 0
	L	> 5 0 0 0
	М	4 5 0 0
比較例	C ₀ F ₁₃ SO ₂ N C	CH₁CH₃ 300 15CHCH₁SO₃Na OH
比較例	C ₆ F ₁₈ SO ₂ N	CH ₃ 2 U H ₂ COONs

^{*)} 改良 Hardt 法。

特開昭59~ 48449 (11)

乾燥シリカゲル管及び提拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、Nー(3ーメチルアミノブロピル)

パーフロロヘキシルスルホンアミド308(0064モ

ル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを設

素寡朋気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。βークロロ

エチルイソシアナートス18(0067モル)を存鮮し

たテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に位律

しながら滴下した。腐下終了後、室礁で 3 時間批拌し、 テトラヒドロフランを破圧下で割去することにより、做

黄色オイル状物3628を得た。

2 7. 2

2 7. 1

このように本発明の化合物は、純水中のみならず海水中でも起泡性および表面張力低下能に優れ、耐硬水性、巾広い pH変化に対する安定性に優れていることから、泡沫消火剂、水成膜形成消火剂、起泡剤、洗浄剤、湿潤剤、浸透剤等に好適に用いることができる。また、乳化剤、レベリング剤、塗料添加剤、防錆剤、防汚剤、殻油剤、ブラスチック添加剤、帯電防止剤、離型剤、ミスト防止剤、抗菌剤等への応用にも適している。

次に、本発明の化合物の合成実施例を示し、本発明をさ らに具体的に示す。

実施例 1

ルから再結晶し精製した。分解温度は、186℃であつ

2.6

2.6

7. 2

7. 3

4 2.9

4 3.0

た。

元架分析

分析值(%)

計算値 (%)

元素分析

	С	Ħ	N	F	
分析值 (%)	2 4.5	2. 2	6. 4	3 8. 7	
計算値(%)	2 4.3	2. 3	6. 5	3 8.4	

IRスペクトル

1 2 1 0 cm⁻¹ (-SO₃ Na Vas)

1370 cm-1 (-SO2N / VAS)

1 6 4 0 cm⁻¹ (> N-CO-NII-)

NMRスペクトル(DzO溶媒、DSS翡準)

1.83 ppm (m, 2 H), 2.95 ppm (s, 3 H)

3.20 \sim 3.75 ppm (m , 8 H)

実施例2

Q CaFi, SO, N CHi, CHi, CHi, N CN CHi, CHi, SO, N a の) 行成 H

IRスペクトル

1370
$$cm^{-1}$$
 (-SO₂N $\langle \nu_{as} \rangle$

$$1645cm^{-1}$$
 ($>N-CO-NH-$)

NMRスペクトル(CD₃COCD₃沿媒、TMS基準)

1.82 ppm (m, 2 H), 2.9 1 ppm (s, 3 H)

3.25~3.80 ppm(m,8H)

冷却用コンデンサー及び税件器を煽えた200meの3
つ口丸底フラスコに、N-{3-[3-(β-クロロエチル)-1-メチルウレイド]ブロピル}パーフロロへキシルスルホンアミド10g(0.0174モル)、エタノール10g、水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g
(0.026モル)を秤取し、90℃で4時間撹拌した。エタノールと水を破圧下で割去し、固体投資をメタノー

乾燥シリカゲル質及び撹拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、N-(3-Tミノブロビル)パーフロロオクチルスルホンTミド35.6g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを選案雰囲気下で秤取し、室温で撹拌容解した。β-クロロエチルイソシアナート7.1g(0.067モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に撹拌しながら簡下した。商下終了後、室温で3時間撹拌し、テトラヒドロフランを減圧下で割去することにより、彼黄色オイル状物413gを得た。

元累分析

	С	н	N	F
分析值(%)	2 5 6	1. 9	6. 5	4 8. 6
計算値 (%)	2 5.4	2. 0	6. 4	4 8 9

製した。分解温度は178℃であつた。

元紫分析

	С	н	N	F
分析值 (%)	2 4.5	2. 0	6.2	4 7. 1
計算値 (%)	2 4.7	1. 9	6.2	4 7. 4

IRスペクトル

1370cm-1 (-SO2N(PBB)

1640cm-1 (-N-CO-N-)

NMRスペクトル(D2O 存媒、DSS基準)

1.87 ppm (m, 2H), 3.15~3.65 ppm (m, 8H)

奥施例 3

IRスペクトル

1370cm-1 (-SO2N(Vas)

 $1645cm^{-1}$ (>N-CO-NH-)

NMRスペクトル(CD, CO CD, 溶媒、TMS菸準)

1.82 ppm (m, 2H),

3.25~3.75 ppm(m,8H)

(ii) CaFitSO:NCH2CH2CH2CH2NCH2CH2CH2SO:Na の合成 常却用コンデンサー及び批拌器を備えた2 U O mtの3 つ口丸底フラスコに、N-{3-[3-(ダークロロエ チル)ウレイド]プロビル|パーフロロオクチルスルポ ンアミド 1 1.5 g (0.0174モル)、エタノール7 0 g、水5 0 g、亜硫酸ナトリウム3.3 g (0.026モル) を秤取し、90℃で5時間撹拌した。エタノールと水を 被圧下で割去し、固体残液をメタノールから再結晶し行

OH II H (|) C₆F₁₃SO₂N CH₂CHCH₂CH2NCH₂CH₂CH₃Brの台成

乾燥シリカゲル管及び撹拌器を備えた300meの3つ口丸成フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシー3-アミノブロビル)パーフロロヘキシルスルホンアミド33g(0.064モル)と沈分に脱水したテトラヒドロフラン170meを製業分類気下で秤収し、塩温で撹拌裕解した。アープロムプロビルイソチオシアナート12.1g(0.067モル)を倍解したテトラヒドロフラン溶液20meを、量温で強力に撹拌しながら満下した。減下終了後、窒傷で5時間撹拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微質色オイル状物44.7gを得た。

元素分析

	С	Н	N	F
分析催(%)	2 6. 1	2. 7	61	3 5.3
計算値 (%)	2 5. 9	2.7	6.0	3 5.5

IRスペクトル

1370
$$cm^{-1}$$
 (-SO₂N $\langle vas \rangle$)
1530 cm^{-1} (-N-C-N-)

NMRスペクトル(CDs CO CDs裕媒、TMS遊蝉)

1.7 6 ppm (m, 2 H), 2.2 0 ppm (t, 2 H)

3.15~3.65 ppm (m, 10H),

4.00 ppm (m, 1 H)

OH H H H C C F 13 SO 7 N C H 2 C H

冷却用コンデンサー及び撹拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)ーN-(2-ヒドロキシー[3-(r-プロムプロピル) チオウレイド]プロピル | パーフロロへキシルスルホンアミド12.1g(0.0174モル)、エタノール70g、水50g、遊館棟ナトリウム3.3g(0.026モル)を 秤取し、90℃で5時間撹拌した。エタノールと水を被 圧下て留去し、固体残産をメタノールから再結晶し研製した。分辨器度は167℃であつた。

元素分析

	С	н	И	F
分析值(%)	2 4.9	2.7	5.8	3 4.4
計算值(%)	2 5.0	. 2.6	5.8	3 4.4

IRスペクトル

NMRスペクトル(D20裕媒、DSS基準)

1.8 1 ppm (m, 2 H), 2.2 0 ppm (t, 2 H), 3.0 5~3.6 5 ppm (m, 1 O H),

4.10 ppm (m, 1 H)

突施例4

の C,F,,CON←CH,}NCNCH,CH,SO,N& の台成 H

 がら滴下した。滴下終了後、遠謀で3時間提拌し、テトラヒドロフランを被圧下で留去することにより、微黄色オイル状物390分を得た。

元素分析

	С	н	N	F
分析值(%)	3 3.6	2. 2	6. 6	4 6. 7
計算值(%)	3 3.4	2. 1	6. 9	4 6. 6

IRスペクトル

1 6 3 5
$$cm^{-1}$$
 (-N-CO-H-)

NMRスペクトル(CDa CO CDa 存媒、TMS店準)

1.55 ppm (m, 8H), 3.20~3.75 ppm (m, 8H)

(ii) C₇F₁₅CON+CH₂)₆ NCNCH₂CH₂SO₃Na の行成

冷却用コンデンサー及び提拌器を備えた200㎡の3

特開昭59- 48449 (14)

NMRスペクトル (D20 裕鰈、DSS携準)

1.58ppm(m,8H), 3.10~3.75ppm(m,8H)

生がか(例) 5

(I) C₀F₁₃SO₂N+CH₃) NCNCH₂CH=CH₂ の行成

乾燥シリカゲル管及び撹拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、Nー(3ーアミノプロピル)パーフロロヘキシルスルホンアミド10岁(0.022モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを緊塞等別気下で秤取し、室園では拌粉解した。1ープロペニルインシアナート19岁(0.023モル)を筋解したテトラヒドロフラン格液20mlを、室園で強力に提拌しながら 勝下した。属下終了後、室鼠で3時間拉拌し、テトラヒドロフランを裾圧下で留去することにより、被黄色ペー

つ口丸底フラスコに、N-{6-(3-(β-クロロエテル)ウレイド]へキシル}パーフロロへブチルカルポンアミド106g(00174モル)、エタノール70g、水40g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0026モル)を秤取し、90℃で6時間提押した。エタノールと水を放圧下で留去し、固体残液をメタノールから再結晶し桁製した。分解温度は185℃であつた。

元素分析 "

	. с	Н	N	F
分析值 (%)	2 9. 8	2. 7	6. 3	414
計算値(先)	2 9.8	2.8	6. 1	4 1. 6

I Rスペクトル

スト状物1168を得た。

元紫分析

	С	н	N	F
分析值 (%)	2 8.8	2.4	7. 9	4 5. 3
計算値(%)	2 8.9	2.6	7. 8	4 5.8

IRスペクトル

1 B 4 5 cm - (末端ビニル誌)

NMRスペクトル(CDs CO CDs溶媒、TMS菸準)

1.81 ppm (m, 2 H), 3.26 ppm (m, 4 H)

3.82 ppm (d, 2 H), 5.00 ppm (m, 2 H)

5.85 ppm (m, 1 H)

(ii) C₆F₁₈SO₂N+CH₂→ NCNCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na の行成

活却用コンデンサー及び提择器を備えた200mlの3
つ口丸底フラスコに、N-{3-[3-(1-プロペニル)ウレイド]プロピル}パーフロロヘキシルスルホン
アミド10g(00185モル)、エタノール80g、
水30g、亜硫酸水素ナトリウム2.9g(0028モル)
を種取し、90℃で10時間提择した。エタノールと水
を被圧下で留去し、固体療施をメタノールから再結晶し
精弾した。分解態度は182℃であつた。

元紧分析

	С	H	И	F
分析値 (%)	28.6	~ 2.8	7. 5	4 5. 7
計算値(%)	2 8.9	2.8	7. 8	4 5.8

I Rスペクトル

1845cm-1の末端ビニル基の吸収が消失。

NMRスペクトル (DO格群、DSS基準)

1.80 ppm (m, 2 H), 1.96 ppm (m, 2 H),

3.20~3.65 ppm(:m., BH)

実施例も

(i) C₆F₁,O-**〇)**-CON(CH₆), NCNCH₆CH=CH, の合成 H CH₆

NMRスペクトル (CD, COCD, 依執、TMS基準)

1.80 ppm (m, 2 H), 2.9 2 ppm (s, 3 H),

5.10 ppm(m, 2H), 5.60 ppm(m, 1H)

7.00~7.55ppm(m,4H)

冷却用コンデンサー及び視拌器を備えた200mlの3
つ口丸瓜フラスコに、N-{3-{1-メチル-3(1-ブロベニル)チオウレイド]ブロピル}p-バーフロロノネニルオキシベンセンカルボブミド13.68
(0.0185モル)、エタノール80g、水40g、垂硫酸水築ナトリウム29g(0.028モル)を秤取し、90℃で10時間設拌した。エタノールと水を被圧下で
智去し、固体残准をメタノールから再結晶し荷뫶した。

40.88(0.061モル)と充分化脱水したテトラヒドロフラン170mを留難雰囲気下で利収し、混敲で振拌 俗解した。アリルインチオシアナート 6.68(0.067 モル)を格解したテトラヒドロフラン宿報20mを、室

観で強力に撹拌しながら摘下した。腐下終了後、嵐橇で 3時間撹拌し、テトラヒドロフランを破圧下で留去する

ことにより、黄色ペースト状物420分を得た。

元累分析

	С	H	N	F
分析值 (%)	3 9. 4	2.9	5. 6	4 3. 5
計算值(%)	3 % 1	2.7	5. 7	4 3.8

IRスペクトル

分解磊度は174℃であつた。

光素分析

	С	II	N	F
分析值(%)	3 4.5	2.5	4.9	3 8.8
割斜值 (%)	3 4.2	2. 5	5.0	3 8.4

IRスペクトル

1845cm の末端ビニル基の敗収が消失。

NMRスペクトル(DzO新旗、DSS基準)

1.79 ppm (m, 2 H), 1.83 ppm (m, 2 H)

2.97 ppm (s , 3 II) , 3.2 9 ppm (m , 6 II)

3.60 ppm (t, 2 H)

突施例7

O C₆F₁₃SO₂N CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃N₆ の合成 CH₃

Q (I) C₆F₁, SO₂N CH₂CH₂CH₂CH₂C CH₂CH₂C の合成 CH₃

を繰シリカゲル質及び慢拌器を備えた3.00mlの3つ
□丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノブロビル)
パーフロロへキシルスル本ンアミド4.7g(0.10モル)、
充分に脱水したテトラヒドロフラン200ml、そしてト
リエチルアミン10.1g(0.10モル)を製業雰囲気下
で秤取し、2-クロロブロビオン酸クロリド12.7g
(0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液30
mlを、0℃で強力に提伴しながら属下した。 荷下終了後、
室品で3時間提拌し、トリエチルアミン塩酸塩を泸別し
た。テトラヒドロフランを留去することにより、黄色透

冷却用コンデンサー及び撹拌器を協えた200mcの3
つ□丸応フラスコに、N-{N-メチルーN-(2-クロロエチルカルボニル)-5-アミノブロビル}バーフロロへキシルスルホンアミド9.7g(0.0174モル)、エタノール70g、水50g、亜焼酸ナトリウム 3.3g(0.026モル)を秤取し、90℃で6時間撹拌した。エタノールと水を放圧下で留去し、関体残液をメタノールから再結晶し指製した。分解温度は278℃であつた。

元紫分析

	С	11	N	F
分析值(%)	2 4.9	2. 5	4. 4	3 9. 2
計算値(%)	2 4.8	2.2	4.5	3 9. 3

IRスペクトル

明オイル状物56.68を得た。

元紫分析

	С	H	N	F
分析值(%)	2 7. 8	2.4	5. 1	4 4. 1
計弈值 (%)	2 % 9	2.5	5. 0	4 4. 1

【Rスペクトル

1370
$$c\pi^{-1}$$
 (-SO₂N $\langle \nu_{AB} \rangle$)
1640 $c\pi^{-1}$ (\rangle N-C-)

NMRスペクトル (CDsCO CDs裕媒、TMS基準)

1.79 ppm (m, 2H), 2.88 ppm (t, 2H),

3.10 ppm(s, 3 H).

3.15~3.90 ppm(m,6H)

(II) C₄F₁₃SO₂NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na の合成 III

NMRスペクトル(D.O結蝶、DSS翡煌)

1.80 ppm (m, 2 H), 3.10 ppm (s, 3 H),

3.15~3.65ppm(m, 6H).

3.79 ppm (t, 2 H)

奖熵例8

OH Q CaF1, SO, N CH2 CH CH2 N C CH3 CH2 CH2 SO3 Na の会成 CH3 CH3

乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、NーメチルーNー(2ーヒドロキシー3ーメチルアミノブロビル)パーフロロオクチルスルホンアミド60g(0.10モル)、充分に脱水したテトラヒドロフラン100ml、そしてトリエチルアミン10.1g(0.10モル)を顕著家朋致下で料収し、3ー

特開昭59- 48449 (17)

クロロ酪酸クロリド140g(0.10モル)を務解した テトラヒドロフラン裕被30吨を、0℃で強力に撹拌し ながら簡下した。滴下終了後、露ጨで3時間撹拌し、ト リエチルアミン塩酸塩を炉別した。テトラヒドロフラン を留去することにより、黄色透明オイル状物63.0gを 得た。

元素分析

	С	н	N	F
分析值 (%)	2 9. 3	2.2	5. 9	4 5.8
計算値(%)	2 9. 1	2.2	4. 0	4 6. 0

IRスペクトル

1370
$$_{CM}^{-1}$$
 (-SO₂N $<$ ν as
1640 $_{CM}^{-1}$ (>NC-)

した。分解温度は274℃であつた。

元梨分析

	С	н	N	F
分析値(%)	2 6.3	2. 2	3. 7	4 1. 6
計算値(%)	2 6.4	2. 3	3. 6	4 1. 8

IRスペクトル

1 2 1 0
$$cm^{-1}$$
 (-SO₃ Na ν as)
1 3 7 0 cm^{-1} (-SO₂ N $\langle \nu$ as)
1 6 4 0 cm^{-1} (\rangle N C -)

NMRスペクトル(D2O裕媒、DSS菸準)

3.80 ppm(t,2H), 4.05 ppm(m,1H)

NMRスペクトル (CD₂COCD₂ 俗似、TMS 接準)
1.73 ppm (m, 2 H)、2.2 0 ppm (t, 2 H)
3.1 0 ppm (a, 3 H)、3.1 5 ppm (a, 3 H)
3.15~3.60 ppm (m, 6 H)、
4.09 ppm (m, 1 H)

OII O (ii) C₃F₁, SO, NCH, CHCH₂N C CH₃CH₄CH₅SO₃Na の合成 CH₃ CH₄

奖施例9

乾燥シリカゲル質及び慢拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、Nー(3ーTミノプロピル)pーパーフロロノネニルオキシペンゼンカルボンTミド62.4 g(0.10モル)、死分に脱水したテトラヒドロフラン150ml、そしてトリエチルTミン10.1g(0.10モル)を緊緊芽側気下で呼収し、1ープテノイツクTシンドクロリド10.4g(0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン俗被30mlを、0℃で強力に搅拌しながら減下した。减下終了後、露融で3時間切拌し、トリエチルTミン塩酸塩を評別した。テトラヒドロフランを留去す

特開昭 59- 48449 (18)

ることにより、黄色透明ホイル状物 6 8.0 8 を得た。

元累分析

	C	Н	N	P
分析值(%)	3 9. 9	2.4	4. 0	4.6.6
計算値(%)	3 9. 9	2.5	4. 0	467

IRスペクトル

1845㎝- (末端ビニル族)

NMRスペクトル(CD,COCD,溶媒、TMS 結準)

(ii) C₀F₁, 0-(これ₂) NC(-(CH₂) SO₃Na の合成

冷却用コンデンサー及び撹拌器を備えた200mの3つ口丸底フラスコに、N-[N-(1-プロペニル)カルボニルー3-Tミノブロビル]p-パーフロロノネニルオキシペンゼンカルボンアミド128g(00185 モル)、エタノール70g、水40g、亜純酸水器ナトリウム29g(0028モル)を秤収し、90℃で11時間撹拌した。エタノールと水を破圧下で衍去し、固体残成をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は283℃であつた。

元常分析

	С	н	N	F
分析值(%)	3 4.6	2.0	3. 6	4 0. 3
計算值(%)	3 4.7	2. 1	3 . 5	4 0. 6

IRスペクトル

1845cm⁻¹の末端ビニル基の吸収が消失。
1845cm⁻¹の末端ビニル基の吸収が消失。
NMRスペクトル(D₂O 裕姝、D S S 基準)
178ppm(m, 2 H)、183ppm(m, 2 H)、
3.15~3.60ppm(m, 6 H)、

3.80 ppm (t, 2 H),

7.0~7.6ppm(m,4H)

奥施例10

Q C₆F₁, SO₂N CII₂CH₂CH₂N C CH₂CH₂COOH の合成 II CH₃

乾燥シリカグル質及び攪拌器を備えた200mlの3つ口 丸底フラスコに、N-(N-メチル-3-Tミノブロビル) パーフロロヘキシルスルホンTミド30g(0.064モル)、 ピリシン10g、そして無水コハク酸9.6g(0.096モ ル)を秤取し、窒偶で4時間攪拌した。ピリシンを滅圧下 で留去し、数色のオイル残値に昨霞エチル150mと2(M 塩酸150mを加え、洗浄した。水100mを用いてさら に洗浄した後、昨酸エチル層を無水値取ナトリウム20g で、24時間乾燥した。俳優エチルを留去することにより、 白色ペースト状物33.4gを得た。

元素分析

	С	II	N	F
分析値(%)	2 9, 7	2.5	4. 9	4 3. 3
計算値 (%)	2 9. 5	2.6	4. 9	4 3. 3

IRスペクトル

NMRスペクトル (CD, CO CD, 溶媒、TMS 疾準)

1.80 ppm (m, 2 H), 2.0 6 ppm (t, 2 H),

特開昭59- 48449 (19)

2.60 ppm(t,2H), 3.1 1 ppm(s,3H), 3.25 ppm(t,2H), 3.5 1 ppm(t,2H)

與施例11

Q C₄F₁, CH₂ CH₂ SO₂ N+C(14)₃ NCCH₂ CH₂SO₃ Na の台版 H CH₃

(1) C₆F₁₇CH₂CH₁SO₂N←CH₂), NCCH₂CH₂CH₂Cℓの合成 H CH₃

乾燥シリカゲル質及び撹拌器を備えた300mの3つ口丸底フラスコに、Nー(Nーメチルー3ーアミノブロピル)2ーパーフロロオクチルエタンスルホンアミド59.8g(0.10モル)、充分に脱水したテトラヒドロフラン130ml、そしてトリエチルアミン10.1g
(0.10モル)を誤紧緊閉気下で秤取し、2ークロロブロピオン酸クロリド14.0g(0.10モル)を搭解したテトラヒドロフラン粉液30mlを、0℃で強力に攪拌し

(||) C_aF₁, CH₂CH₂SO₂N+CH₂; NC CH₂CH₂SO₃Na の合成 H CH₃

冷却用コンデンサー及び撹拌器を備えた200mlの3つ口丸底フラスコに、Nー(NーメチルーNー(2ークロロエチルカルボニル)ー3ーアミノブロビル)2ーパーフロロオクチルエタンスルホンTミド12.0g
(00174モル)、エタノール70g、水40g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)を秤取し、90℃で10時間撹拌した。エタノールと水を減圧下で附去し、固体残液をメタノールから再結晶し精製した。分解
础度は290℃であつた。

元紫分析

	С	H	N	F	
分析値(%)	2 7. 2	2. 6	3 . 5	4 2.4	
計算值(%)	2 7. 0	2. 4	3. 7	4 2.7	

ながら高下した。高下終了後、童福で3時間税拝し、トリエチルアミン堪像塩を評別した。テトラヒドロフランを留去することにより、黄色遊明オイル状物635gを得た。

元素分析

	С	Н	N	F
分析值 (%)	2 9. 7	2.5	4. U	4 6. 6
計算值(%)	2 9. 7	2. 6	4. 1	4 6. 9

IRスペクトル

1 3 7
$$0 \text{ cm}^{-1}$$
 (-SO₂N \ .vas)
1 6 4 0 cm^{-1} (>N C -)

NMRスペクトル(CD₁CO CD₃裕族、TMS病準) 1.83 ppm(m,2H)、2.0 9 ppm(t,2H) 2.25 ppm(t,2H)、3.1 0 ppm(a,3H) 3.15~3.45 ppm(m,8H)

IRスペクトル

1 2 1 0 cm⁻¹ (-SO₃Na
$$\nu$$
as)
1 3 7 0 cm⁻¹ (-SO₇N $\langle \nu$ as)
1 6 4 0 cm⁻¹ (>N Γ -)

NMRスペクトル(D₂O 器媒、DSS丟準)

與施例12

 口丸成フラスコ化、Nー(2ーヒドロキシー3ーTミノブロビル)2ーパーフロロオクチルエタンカルポンアミド3 4 18(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170㎡を営業界間気下で利収し、室晶で提择解した。βークロロエチルイソシアナート 4 0 8(0.067モル)を搭解したテトラヒドロフラン搭放20㎡を、室晶で強力に提供しながら摘下した。 硝下終了後、室晶で3時間提供し、テトラヒドロフランを設圧下で留去することにより、微黄色オイル状物 4 2.0 9を得た。

元累分析

	С	II	N	F
分析值(%)	3 0.2	2. 4	6. 3	4 8.2
計算値(%)	3 0.5	2. 5	6. 3	4 8.3

拌した。エタノールと水を被圧下で留去し、固体残底を メタノールから再結晶し精製した。このものの分解温度 は、181℃であつた。

元絮分析

	С	Н	N	F
分析值(%)	2 7. 7	2.1	5. 5	4 3. 9
計算値(%)	2 7. 7	2. 3	5. 7	4 3.8

IRスペクトル

1640cm-1 (-N-CO-N-)

NMRスペクトル(DzO裕媒、DSS扶準)

2.00ppm(t,2H), 2.23ppm(t,2H)

 $3.15\sim3.55ppm(m,6H)$.

3.85 ppm (t, 2 H), 4.00 ppm (m, 1 H)

IRスペクトル

$$1370cm^{-1}$$
 (-SO₂N(ν as)

NMRスペクトル(CD₅COCD₅倍媒、TMS指準) 2.09ppm(t,2H)、2.23ppm(m,4H) 3.10~3.60ppm(m,6H)、

3.99pm(m, 1H)

奖施例13

C₀F₁₇O - SO₂N+CH₂- NCNCH₂CH₂CH₃ SO₃Naの合成

(i) C_oF₁₇O-(SO₂N(-CH₂) H H H NCNCH₂ CH=CH の台成

脱煙シリカゲル質及び批拌器を備えた300meの3つ口丸底フラスコに、Nー(6ーアミノヘキシル)pーパーフロロノネニルオキシペンセンスルホンアミド45.1 g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170meを緊緊穿団気下で秤取し、緊温で提拌着解した。アリルイソシアナート5.6g(0.067モル)を結解したテトラヒドロフランを減20meを、緊温で強力に提拌しながら摘下した。橋下終了後、室温で3時間提拌し、テトラヒドロフランを減低下で割去することにより、機黄色オイル状物50.5gを得た。

元索分析

	С	н	N	F
分析値(%)	3 8.2	3. 6	5. 2	4 1. 1
計算値(%)	3 8.0	3. 5	5. 3	4 0. 9

IRスペクトル

1550 cm⁻¹
$$(-N - CO - N -)$$

NMRスペクトル(CDsCOCDs裕媒、TMS基準)

(ii) C_oF₁₇ O - SO₇N(-CH₂) - NCNCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SO₂Naの治成

冷却用コンデンサー及び投評器を傾えた200meの3
つ口丸底フラスコに、N-{6-(3-(1-ブロベニル)ウレイド]ヘキシル}p-パーフロロノネニルオキシベンセンスルホンアミド14.5g(0.0185モル)、エタノール80g、水30g、亜磺酸水染ナトリウム29g(0.028モル)を秤取し、90℃で12時間提件した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残废をメタノールから再結晶し精製した。このものの分解動度は184℃であつた。

元累分析

	C	11	N	F
分析値(%)	3 3.9	2. 9	4. 7	3 6. 6
計算値(%)	3 3.8	2.7	4. 7	3 6.4

IRスペクトル

1845㎝ の末端ビニル基の吸収が消失。

NMRスペクトル(DiO裕媒、DSS基準)

1.53 ppm (m , 8 H), 1.7 9 ppm (m , 2 H)

3.10~3.55ppm(m,6H),

3.86 ppm (t , 2 H),

7.10~7.50 ppm(m,4H)

奥施例14

C₀F₁, SO₂NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OSO₃Na の合成 H

(i) C₄F₁, SO₂N CH₂CH₂CH₂N CH₂CH₂OH の合成 ii CH₃

冷却用コンデンサー及び撹拌器を備えた500mlの丸

底フラスコ化、Nー(3ー(3ー(ガークロロエチル)
ー1ーメチルウレイド] プロビル | パーフロロヘキシル
スルホンアミド 5 0 g (0.087 モル)、水酸化カリウム 7.3 g (0.13 モル)、エクノール 1 5 0 g そして水
1 5 0 g を得取し、提供下で 3 時間 競減した。 成任 ドでエタノールを除去し、析出した自包固体を計取した。 日色関体を 5 0 ℃で乾燥し、エタノール / 水から再結晶して消費した。このものの収量は 3 7 g であつた。

元素分析

mp (啟点)=213℃

			С	Н	N	۲
分	đŕ	(ii.	2 7. 9	2.9	7. 5	4 4.5
計	3 7.	餫	2 8.0	2.9	7. 5	4 4. 3

IRスペクトル

CH₃H (前) C₆F₁₃ SO₂N CH₂CH₂CH₂CH₂N CNCH₂CH₂O SO₃Na の合成 H

常却用コンデンサー及び撹拌器を備えた500mlの4つ口丸成フラスコに、Nー{3ー{3ー(3ー(βーヒドロキシエチル)ー1ーメチルウレイド]プロビル}パーフロロヘキシルスルホンアミド27.98(0.05モル)とアセトニトリル200mlを搾取し、加熱溶解した。クロルスルホン酸8.78(0.075モル)を、40℃で強力に撹拌しながら腐下した。腐下終了後さらに5時間撹拌した。1N水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、アセトニトリル及び水を減圧下で舒去した。黄色固体残渣をエタノールから再結晶し精製した。このものの収穫は238であつた。

mp = 5 6 ℃

元紫分析

-	С	Н	N	F
分析值(%)	2 3.5	2.2	6. 4	3 7. 2
翻鈴館 (%)	2 3. 7	2.3	6. 4	3 7. 5

NMRスペクトル(DgO宿媒、DSS結準)

1.80 ppm (m , 2 H), 2.9 6 ppm (a , 3 H)

3.20~3.80 ppm(m,8H)

特許出願人 : 大日本インキ化学工業株式会社

財団法人 川村型化学研究所

第1頁の続き

Int. Cl.³
 C 11 D 1/34

識別記号

庁内整理番号 6660-4H

⑪出 願 人 財団法人川村理化学研究所 浦和市上木崎二丁目7番8号